

1/1 WPAT

Title Heat removal during methane prepn - by catalytically reacting carbon monoxide and hydrogen in presence of volatilisable l.

Patent Data

Patent Family BE-826135 A 19750616 DW1975-29 * NL7502300 A 19751028 DW1975-46 DE2506199 A 19751113 DW1975-47 NO.
Priority n° 1974US-0463486 19740424
Covered countries 4
Publications count 4

Abstract

Basic Abstract

BE-826135 A Methane is prepd. by the catalytic reaction of carbon monoxide and hydrogen, a part of the exothermal reaction heat being discharged by carrying out the reaction in the presence of a liquid heat absorption medium that is maintained in contact with the catalyst, and evaporates at the reaction temp. Gives more efficient heat removal, while maintaining a sufficiently high temp. to effect reaction at the desired velocity. Undesired side reactions, e.g. formation of metal carbonyl cpds. and reduction of catalyst activity are inhibited. Reaction is pref. effected at an effluent discharge temp. of 232-343 degrees C and a pressure of 30-100 atmos. using water as the heat absorption medium.

Patentee, Inventor

Patent assignee (AIRP) AIR PROD & CHEM INC

IPC C07C-001/04 C07C-009/04

Accession Codes

Number 1975-47742W [29]

Codes

Manual Codes CPI: E10-J02D H04-E04 H04-E05 H04-E10 H06-A02

Derwent Classes E17 H04

Updates Codes

Basic update code 1975-29

Equiv. update code 1975-46; 1975-47; 1975-51

BEST AVAILABLE COPY

⑤1

①9 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



Int. Cl. 2:

C 07 C 9-04

C 07 C 1-04

DT 25 06 199 A1

①1

Offenlegungsschrift 25 06 199

②1

Aktenzeichen:

P 25 06 199.8

②2

Anmeldetag:

14. 2. 75

④3

Offenlegungstag:

13. 11. 75

③0

Unionspriorität:

③2 ③3 ③1

24. 4. 74 USA 463486

⑤4

Bezeichnung:

Verfahren zur katalytischen Umsetzung von Kohlenmonoxyd mit Wasserstoff zur Gewinnung von Methan

⑦1

Anmelder:

Air Products and Chemicals, Inc., Allentown, Pa. (V.St.A.)

⑦4

Vertreter:

Müller-Bore, W., Dr.; Groening, H.W., Dipl.-Ing.;
Deufel, P., Dipl.-Chem. Dipl.-Wirtsch.-Ing. Dr.rer.nat.;
Schön, A., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Hertel, W., Dipl.-Phys.; Pat.-Anwälte,
3300 Braunschweig, 8000 München u. 5000 Köln

⑦2

Erfinder:

Upson, Lawrence Lewis, Wallingford, Pa. (V.St.A.)

Das Patentamt hat die Offenlegungsschrift am 13. 11. 75 veröffentlicht.

Die Offenlegungsschrift ist in der Originalsprache veröffentlicht.

DT 25 06 199 A1

MÜLLER-BORÉ · GROENING · DEUFEL · SCHÖN · HERTEL

PATENTANWÄLTE

MÜNCHEN · BRAUNSCHWEIG · KÖLN

2506199

Dr. W. Müller-Boré · Braunschweig
H. Groening, Dipl.-Ing. · München
Dr. P. Deufel, Dipl.-Chem. · München
Dr. A. Schön, Dipl.-Chem. · München
Werner Hertel, Dipl.-Phys. · Köln

München

D/S/G1 - A 2422

AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC., Allentown,
Pennsylvania / USA

Verfahren zur katalytischen Umsetzung von Kohlenmonoxyd mit Wasserstoff zur Gewinnung von
Methan

Die Herstellung von Methan durch Umsetzung von CO_2 mit Wasserstoff ist bekannt. Zur Durchführung dieser Reaktion sind viele Katalysatoren sowie Katalysatorkombinationen und verschiedene Verfahrensbedingungen dahingehend untersucht worden, die angestrebten Ausbeuten an dem herzustellenden gasförmigen Produkt zu optimieren und die Katalysatorlebensdauer zu verbessern.

Trotz umfangreicher Untersuchungen sowie zahlreicher in Pilotanlagen durchgeführter Verfahren haben sich die bisher entwickelten Verfahren als kommerziell nicht attraktiv erwiesen, und zwar hauptsächlich infolge der Tatsache, dass keine Anlagen zur Verfügung stehen, in denen die grossen Wärmemenge gehandhabt werden kann, die durch die Methanierungsreaktion in Freiheit gesetzt wird. Mit steigender Verwendung von Naturgas für Haushalts- und Industriezwecke sowie mit den erlassenen Beschränkungen bezüglich der Verwendung von Brennstoffen, die zu einer Luftver-

509846/1097

verschmutzung beitragen und im Zusammenhang mit dem Knappwerden von Brennstoffen auf Erdölbasis ist der Bedarf an grösseren Mengen an Methan-enthaltenden gasförmigen Brennstoffen gestiegen und hat das Interesse an der Entwicklung wirksamerer Verfahren zur Hydrierung von Kohlenmonoxyd geweckt.

Die hohe Geschwindigkeit der Methansynthesereaktion mit der gleichzeitig auftretenden plötzlichen Freisetzung von Reaktionswärme an den unmittelbar aktiven Katalysatorstellen ist ein wesentlicher Faktor, der zu einer Verschlechterung der Katalysatoraktivität beiträgt. Andererseits ist eine ausreichend hohe Reaktionstemperatur erforderlich, um die gewünschte Reaktionsgeschwindigkeit innerhalb des Katalysatorbettes aufrecht zu erhalten, wenn die Konzentration der Reaktanten nicht mehr mit dem Fortschreiten der Reaktion Schritt hält.

Aufgabe der Erfindung ist daher die Beseitigung einer Reihe der Nachteile der bisher bekannten Verfahren zur Methanisierung von Kohlenmonoxyd durch Wasserstoff. Durch die Erfindung soll es möglich werden, die grossen Wärmemengen, die bei dieser Reaktion in Freiheit gesetzt werden, in den Griff zu bekommen, während gleichzeitig ausreichend hohe Temperaturen aufrecht erhalten werden, um die Reaktion mit den gewünschten Geschwindigkeiten fortschreiten zu lassen und unerwünschte Nebenreaktionen zu vermeiden (beispielsweise eine Bildung von Metallcarbonylen).

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäss dadurch gelöst, dass eine verflüchtigbare Flüssigkeit mit Wasserstoff und Kohlenmonoxyd direkt in einen katalytisch betriebenen Reaktor eingeführt wird, der am Siedepunkt der Flüssigkeit gefahren wird. Die sehr hohe Reaktionswärme in der unmittelbaren Nachbarschaft der aktiven Katalysatorstellen wird durch das Absieden der Flüssigkeit abge-

zogen, wobei man sich die Eigenwärme zunutze macht, die erforderlich ist, um die Flüssigkeit auf ihren Siedepunkt zu bringen, und auch von der latenten Wärme Gebrauch macht, die zum Verdampfen der Flüssigkeit erforderlich ist. Der dampfförmige Überkopfstrom, der Reaktionsprodukt und verdampfte Flüssigkeit enthält, wird dahingehend verarbeitet, um Wärme und Energie zurückzugewinnen, wobei das gewünschte gasförmige Produkt und kondensierte Flüssigkeit erhalten werden und die letztere erneut dem Reaktor zugeführt wird, in welchem sie als Wärmeabsorptionsmedium dient.

Die Ausführung der Erfindung sowie andere Vorteile, die bei ihrer Durchführung erzielt werden, gehen aus der nachfolgenden Beschreibung unter Bezugnahme auf die beigefügte Zeichnung, die eine bevorzugte Ausführungsform wiedergibt, näher hervor.

Ein katalytisch betriebener Festbettkatalysator 10, der ein Bett aus einem in Form von Einzelteilchen vorliegenden Katalysator 11 enthält, ist mit einer Zuführungsleitung 12 und einer Entnahmeleitung 13 an seinen sich gegenüberstehenden Enden versehen. Die Zufuhr, die im wesentlichen aus Kohlenmonoxyd und Wasserstoff besteht, wird über die Leitung 12 zugeführt und wird in der Weise erzeugt, dass getrennt Kohlenmonoxyd und Wasserstoff in den erforderlichen Mengenverhältnissen einem Verteiler 14 zugeführt werden. Die vereinigten Gase werden auf die für die Einführung in den Reaktor 10 gewünschte Temperatur erhitzt. Dieses Erhitzen kann am zweckmässigsten, wie durch die Bezugszahl 15 wiedergegeben wird, durch einen indirekten Wärmeaustausch mit dem Produktabstrom aus dem Reaktor 10 erfolgen.

In den Reaktor 10 wird ferner direkt ein Wärmeaustauscherfluid mit einem geeigneten Siedebereich unter den beschriebenen Reaktionsbedingungen bezüglich Temperatur und Druck, die in dem Reak-

tor vorherrschen, eingeführt. Das Wärmeaustauscherfluid wird dem Reaktor in flüssigem Zustand durch die Leitung 16 zugeführt, die in Verbindung mit einem freien Raum in dem Reaktor oberhalb des Katalysatorbettes steht. Infolge der exothermen Wärme, die bei der Umsetzung von CO und H_2 unter Bildung von Methan und Wasser freigesetzt wird, reichen die verfügbar gemachte Eigenwärme sowie die Temperatur dazu aus, die Wärmeaustauscherflüssigkeit zu verdampfen, wobei deren Dämpfe durch die Leitung 13 zusammen mit den gasförmigen Produkten (hauptsächlich Methan) der Reaktion und etwa noch vorhandenem nicht-umgesetztem Kohlenmonoxyd und Wasserstoff entweichen.

Der dampfförmige Abstrom in der Leitung 13 wird zuerst durch indirekten Wärmeaustausch (vgl. die Bezugszahl 17) abgekühlt, beispielsweise in einem Abhitzekessel, wobei ein Dampf mit niedrigem Druck erhalten wird, worauf eine weitere Abkühlung an der Stelle 15 durch indirekten Wärmeaustausch mit der Ausgangsbeschickung aus dem Verteiler 14 erfolgt. Das auf diese Weise abgekühlte gasförmige Produkt wird teilweise in einer Flashtrommel 19 kondensiert, wobei das Wärmeaustauscherfluid als Flüssigkeit anfällt und erneut dem Reaktor durch die Leitung 16 zugeleitet wird. Ein Teil des Kondensats in der Leitung 16 kann abgezogen werden (vgl. die Bezugszahl 25).

Die nicht-kondensierten Dämpfe aus der Flashtrommel 19 werden über Kopf durch die Leitung 20 abgezogen und einem Wärmeaustausch mit Kühlwasser an der Stelle 21 unterzogen, um eine weitere Kondensation zu bewirken, worauf sie in die Flashtrommel 22 zur Abtrennung des darin enthaltenen Gases abgezogen werden. Die kondensierte Flüssigkeit wird aus der Trommel durch die Leitung 24 abgezogen, während das gasförmige Produkt, das hauptsächlich aus

Methan besteht, über Kopf durch die Leitung 23 entweicht.

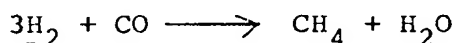
Der in dem Reaktor 10 eingesetzte Katalysator kann aus jedem der bekannten Methanisierungskatalysatoren bestehen, beispielsweise aus Raney-Nickel, metallischem Nickel oder Nickelsulfid oder -oxyd auf einem porösen feuerfesten Träger, wie zum Beispiel Kieselguhr, Aluminiumoxyd, Magnesiumoxyd oder Siliciumdioxid/Aluminiumoxyd. Der auf einem Träger abgeschiedene Nickelkatalysator kann ausserdem Promotoren enthalten, beispielsweise Chromoxyd. Anstelle des Nickels oder zusätzlich zu diesem kann der auf einem Träger abgeschiedene Katalysator aus Oxyden von Molybdän oder Kobalt mit oder ohne weiteren Promotoren bestehen.

Der Katalysator kann in Form von Pellets oder Körnern mit einer Grösse vorliegen, die gewöhnlich im Falle von statischen Festbettkohlenwasserstoff-Umwandlungsverfahren gewählt wird. Gegebenenfalls kann ein fluidisiertes oder suspendiertes stationäres Katalysatorbett verwendet werden, wobei in diesem Falle ein feinteiliger Katalysator oder ein leicht suspendierbarer oder fluidisierbarer Grössenbereich eingehalten wird. Die Fluidisierung erfolgt durch Suspendierung der Teilchen in der zugeleiteten gasförmigen Zufuhr.

Die Wärmeaustauscherflüssigkeit, die in den Reaktor durch die Leitung 16 eingeführt wird, muss derartig beschaffen sein, dass sie bei der in dem Reaktor 10 herrschenden Temperatur sowie dem Druck, unter welchem der Reaktor steht, verdampft wird. Vorzugsweise werden Flüssigkeiten mit einer relativ hohen Wärmekapazität verwendet, die keinen nachteiligen Einfluss auf den Katalysator ausüben und nicht unter den Reaktionsbedingungen zersetzt werden. Ferner wird vorzugsweise eine Wärmeaustauscherflüssigkeit verwendet, deren Dämpfe sich leicht von Methan abtrennen lassen, und in der das Beschickungsgas weitgehend unlös-

lich ist. Wasser ist die bevorzugte Wärmeaustauscherflüssigkeit, da Wasser ein Reaktionsprodukt ist und keine weitere Stufe erforderlich ist, um es von der Wärmeaustauscherflüssigkeit abzutrennen. Durch die Verwendung von Wasser als Wärmeaustauscherflüssigkeit kann das Ausmaß der Koksbildung in dem Methanisierungsreaktor niedrig gehalten werden. Von anderen Flüssigkeiten, auf die man zurückgreifen kann, seien Dowtherm, normalerweise flüssige Kohlenwasserstoffe, ihre Äther oder halogenierte Kohlenwasserstoffe mit einem geeigneten Siedebereich unter dem Reaktor-
druck sowie mit einem Dampfdruck von mehr als ungefähr $1,8 \text{ kg/cm}^2$ (25 psia) bei der Reaktorentnahmetemperatur erwähnt. Beispiele für derartige Flüssigkeiten sind folgende: Polyphenyläther, chlorierte Polyphenyle sowie Erdölfraktionen, die in die Brennöl- und Rückführöl-Siedebereiche fallen.

Hohe Ausbeuten an Methan werden bei Reaktortemperaturen (an dem Abzugsende) von ungefähr 232 bis 343°C (450 bis 650°F) sowie unter Drucken von ungefähr 30 bis 100 Atmosphären oder mehr erzielt. Bei Drucken an dem unteren Ende des Bereiches sind tiefere Arbeitstemperaturen erforderlich, um günstige Gleichgewichtsausbeuten zu erzielen. Die Raumgeschwindigkeiten für das Beschickungsgas sowie die Geschwindigkeit der Zuführung der Wärmeaustauscherflüssigkeit werden in entsprechender Weise eingestellt, um die Reaktion innerhalb des vorgeschriebenen Temperaturbereiches zu halten. Die bevorzugten Reaktionsbedingungen werden derartig gewählt, dass der Abstrom bei einer Temperatur von 50°F oder mehr oberhalb der Temperatur abgezogen wird, mit welcher die Gaszufuhr in den Reaktor eingeführt wird. Arbeitet man unter den angegebenen Bedingungen und wählt man einen geeigneten Methanisierungskatalysator aus, dann können gemäss folgender Reaktion der Stöchiometrie annähernde Methanausbeuten erzielt werden:



Beispiel 1

Zur Durchführung des nachfolgend beschriebenen Beispiels besteht der eingesetzte Katalysator aus 1,6 mm-Pellets aus auf Houdralite (Warenzeichen) abgeschiedenem Nickel, wobei es sich um einen Sodalith-Träger handelt, der gemäss der US-PS 3 745 128 hergestellt wird.

Synthesegas aus 3 Mol Wasserstoff pro Mol Kohlenmonoxyd wird bei einer Temperatur von 204°C dem Bodenteil des Reaktors, der den Katalysator enthält, mit einer Raumgeschwindigkeit von 283 Standard- m^3 -Stunde pro $0,0283 \text{ m}^3$ des Katalysators (10 000 SCFH pro cubic foot) zugeführt. Oberhalb des Katalysatorbettes wird Wasser bei einer Temperatur von 204°C in einer Menge von 6,1 Mol pro Mol zugeführtem CO für einen direkten Kontakt mit der aufsteigenden Gaszufuhr zugeleitet. Durch die freigesetzte exotherme Wärme wird das Wasser verdampft, wobei jedoch ein Anstieg der Reaktionstemperatur auf 299°C ermöglicht wird. Der Reaktorabstrom, der durch die Leitung 13 entweicht, enthält etwas weniger als 1 Mol Methan pro Mol zugeführtem CO, bei der Reaktion gebildetes Wasser sowie Dämpfe des Wassers, das durch die Leitung 16 zugeführt wird, und zwar zusammen mit geringen Mengen an nicht-umgesetztem CO und H_2 . Der gesamte Reaktorabstrom, der durch die Leitung 13 abgeführt wird, wird in einem Abhitzekeessel 17 auf ungefähr 232°C abgekühlt, wodurch ein Dampf mit einem Druck von ungefähr 17,6 atü erzeugt wird. Der auf diese Weise vorgekühlte Reaktorabstrom wird weiter auf 204°C durch Austausch mit zugeführtem Gas mit einer Temperatur von 38°C aus dem Verteiler 14 abgekühlt und in der Einheit 19 geflasht. Das flüssige Kondensat wird erneut dem Reaktor durch die Leitung 16 zugeleitet, während der Überkopfdampf auf 38°C für eine abschliessende Kondensation durch Austausch mit Kühlwasser in der Einheit 21

weiter abgekühlt wird. In der Flashtrommel 22 wird das kondensierte Produkt abgetrennt, wobei über Kopf Methan gewonnen wird, während das flüssige Kondensat verworfen wird.

Eine Materialbilanz der vorstehend geschilderten Betriebsweise geht aus der folgenden Tabelle I hervor:

Tabelle I

Materialbilanz (Basis: 1 Mol zugeführtes CO)

	Lei- tung 12	Lei- tung 16	Lei- tung 13	Lei- tung 20	Lei- tung 25	Lei- tung 23	Lei- tung 24
CO	1	-	0,005	0,005	-	0,005	-
H ₂	3	-	0,015	0,015	-	0,015	-
CH ₄	-	-	0,995	0,995	-	0,995	-
H ₂ O	-	6,1	7,1	0,223	0,78	-	0,223
Gesamt	4	6,1	8,1	1,238	0,78	1,015	0,223

Das vorstehende Beispiel basiert auf einer Verfahrensweise, bei welcher eine gasförmige Beschickung zugeführt wird, die aus Wasserstoff und Kohlenmonoxyd in stöchiometrischen Mengenverhältnissen besteht und im wesentlichen 1 Mol Methan pro Mol zugeführtem CO erzeugt. Da die Reaktion im wesentlichen bis zur Beendigung abläuft, werden keine Vorkehrungen getroffen, nicht-umgesetztes CO und H₂ rückzuführen. Bei höheren Raumgeschwindigkeiten wird jedoch kein vollständiger Umsatz erzielt. In diesem Falle müssen das nicht-umgesetzte CO und H₂ von dem Methanprodukt abgetrennt werden, wobei diese Abtrennung in bekannter Weise durchgeführt werden kann. Wenn auch höhere Raumgeschwindigkeiten die Verwendung eines kleineren Reaktors für einen gegebenen Durchsatz gestatten, so ist dennoch eine weitere Tieftemperaturtrennanlage erforderlich.

Methanausbeuten, die sich dem Gleichgewicht nähern, können ebenfalls bei einem tieferen Arbeitsdruck erhalten werden, wie aus dem folgenden Beispiel hervorgeht.

Beispiel 2

Bei einem Arbeitsdruck von ungefähr $38,3 \text{ kg/cm}^2$ wird die Zufuhr aus Wasserstoff und Kohlenmonoxyd bei einer Temperatur von 121°C dem Bodenteil des Reaktors zugeführt, welcher einen Katalysator enthält, der aus auf einem Träger abgeschiedenen Nickel besteht. Oberhalb des Katalysatorbettes wird flüssiges Wasser mit einer Temperatur von 121°C zugeführt. Unter diesen Bedingungen ist die Zuführungsgeschwindigkeit des Gases wesentlich geringer als in dem vorstehenden Beispiel und beträgt ungefähr $70,8 \text{ Standard-m}^3\text{-Stunde/O,0283 m}^3$ (2500 SCFH/ft^3). Der dampfförmige Abstrom wird mit einer Temperatur von ungefähr 238°C abgezogen und enthält das verdampfte Wasser, das kondensiert und, wie in dem vorstehenden Beispiel beschrieben, rückgeführt wird. Die Materialbilanz sowie die Temperatur der Ströme gehen aus der Tabelle II hervor.

Tabelle II

Basis: 3 Mol H_2 /Mol CO

	Lei- tung 12 121°C	Lei- tung 16 121°C	Lei- tung 13 238°C	Lei- tung 20 $38^\circ\text{C} +)$	Lei- tung 25	Lei- tung 23	Lei- tung 24
CO	1	-	0,002	0,002	-	0,002	-
H_2	3	-	0,006	0,006	-	0,006	-
CH_4	-	-	0,998	0,998	-	0,998	-
H_2O	-	5,0	5,99	0,06	0,93	-	0,06
Gesamt	4	5,0	7,0	1,07	0,93	1,01	0,06

+) nach dem Abkühlen an der Stelle 21

Wenn auch Drucke bei der Durchführung der Erfindung eingehalten werden können, die niedriger sind als die vorgeschlagenen 30 Atmosphären und sogar Drucke angewendet werden können, die sich Atmosphärendruck nähern, wobei die Temperatur entsprechend gewählt wird, so sind dennoch derartige Bedingungen weniger günstig (insbesondere in Systemen, in denen Wasser als Wärmeabsorptionsflüssigkeit verwendet wird), da bei tieferen Temperaturen die Reaktionsgeschwindigkeit geringer wird und sich ausserdem stabile Nickelcarbonylverbindungen bilden können, was eine schnelle Entaktivierung des Katalysators bewirkt.

Wenn auch die Erfindung in den vorstehenden Beispielen aus Einfachheitsgründen unter Bezugnahme auf den Einsatz einer Charge aus Wasserstoff und Kohlenmonoxyd beschrieben worden ist, so ist dennoch darauf hinzuweisen, dass bei einer Durchführung in der Praxis verfügbare Gasmischungen, welche die gewünschten Mengen an diesen Reaktanten enthalten, ebenfalls eingesetzt werden können. Beispielsweise können gasförmige Produkte, die auf eine Kohleumwandlung zurückgehen und reich an CO und H₂ sind, eingesetzt werden, wobei gegebenenfalls die zuvor beschriebene Abtrennung von Methan oder anderen Kohlenwasserstoffen davon durchgeführt werden kann. Verfügbare Gase, die nicht-stöchiometrische Mengenverhältnisse an Kohlenmonoxyd und Wasserstoff enthalten, können als solche zugeführt werden, wobei in entsprechender Weise die nicht-umgesetzten Komponenten rückgeführt werden. Ferner können die Mengenverhältnisse auf stöchiometrische Verhältnisse oder in die Nähe dieser Verhältnisse gebracht werden (wobei vorzugsweise Wasserstoff in einem geringen Überschuss vorliegt), und zwar durch eine entsprechende Zugabe von Wasserstoff, falls erforderlich, aus anderen Quellen. Enthält das verfügbare Gas Schwefelverbindungen in relativ grossen Mengen, die eine nachteilige Wirkung auf schwefelempfindliche Katalysatoren ausüben können, bei-

spielsweise auf diejenigen Katalysatoren, die metallisches Nickel enthalten, dann kann es notwendig sein, das Gas vor der Einführung in den katalytisch betriebenen Reaktor zu entschwefeln. Andererseits kann man Katalysatoren verwenden, die dafür bekannt sind, dass sie gegenüber einer Schwefelvergiftung widerstandsfähig sind, so dass eine derartige Entschwefelung entfällt.

Bei der Schilderung der vorstehenden Beispiele sowie der beige-fügten Zeichnung wird Wasser als Wärmeaustauscherflüssigkeit verwendet. Wird eine andere Wärmeaustauscherflüssigkeit als Wasser eingesetzt, dann muss man dafür Sorge tragen, dass das in dem Reaktor 10 gebildete Wasser von der rückgeführten Wärmeaustauscherflüssigkeit abgetrennt wird. Eine derartige Abtrennung lässt sich leicht durch eine Trennung in der Trommel 19 bewerkstelligen, wobei die Wasserschicht abgezogen wird. Ferner kann man auf einen der Trommel 19 vorgeschalteten getrennten Öl/Wasser-Separator zurückgreifen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur katalytischen Umsetzung von Kohlenmonoxyd mit Wasserstoff zur Erzeugung von Methan, wobei ein Teil der erhaltenen exothermen Reaktionswärme abgeführt wird, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion in direkter Gegenwart eines flüssigen Wärmeabsorptionsmediums durchgeführt wird, das den Katalysator kontaktiert, wobei diese Flüssigkeit bei der Reaktionstemperatur verdampft wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion unter Überatmosphärendruck in Gegenwart von Wasser als Wärmeabsorptionsmedium durchgeführt wird.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass ein gasförmiger Strom aus Wasserstoff und Kohlenmonoxyd in ein Festbett eines Methanisierungskatalysators eingeführt wird, ferner in das Bett sowie in Kontakt mit dem Katalysator das flüssige Wärmeabsorptionsmedium eingeleitet wird, wobei das Medium durch die exotherme Wärme verdampft wird, die bei der Methanisierungsreaktion in Freiheit gesetzt wird, oberhalb des Bettes ein dampfförmiger Abstrom abgezogen wird, der aus Methan und dem verdampften Wärmeabsorptionsmedium besteht, der dampfförmige Abstrom zur Kondensierung des Wärmeabsorptionsmediums sowie zur Gewinnung eines gasförmigen Produktes, das überwiegend aus Methan besteht, abgekühlt wird, und das kondensierte Wärmeabsorptionsmedium erneut dem Katalysatorbett zugeführt wird.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Methanisierungsreaktion bei einer Abstromabzugstemperatur von 232 bis 343°C (450 bis 650°F) sowie unter Drucken von 30 bis 100 Atmosphären durchgeführt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der dampfförmige Abstrom oberhalb des Katalysatorbettes mit einer Temperatur von wenigstens 50°F oberhalb der Anfangstemperatur des zugeführten gasförmigen Stroms abgeführt wird.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die gasförmige Zufuhr auf ihre Einlasstemperatur durch Wärmeaustausch mit wenigstens einem Teil des dampfförmigen Abstroms erhitzt wird, der oberhalb des Katalysatorbettes abgezogen wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass ein Teil des Wärmegehaltes des dampfförmigen Abstroms, der von oberhalb des Katalysatorbettes abgezogen wird, mit der gasförmigen Zufuhr dem Wärmeaustauscher zugeleitet wird.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der an Wasserstoff und Kohlenmonoxyd reiche zugeführte Strom dem Bodenteil des Bettes aus dem Methanisierungskatalysator zugeleitet wird und Wasser in flüssigem Zustand direkt in das Bett etwa an seinem Oberteil mit einer Temperatur zugeleitet wird, die etwa der Einlasstemperatur des zugeführten Stromes entspricht.

14
Leerseite

THIS PAGE BLANK (USPTO)

2506199

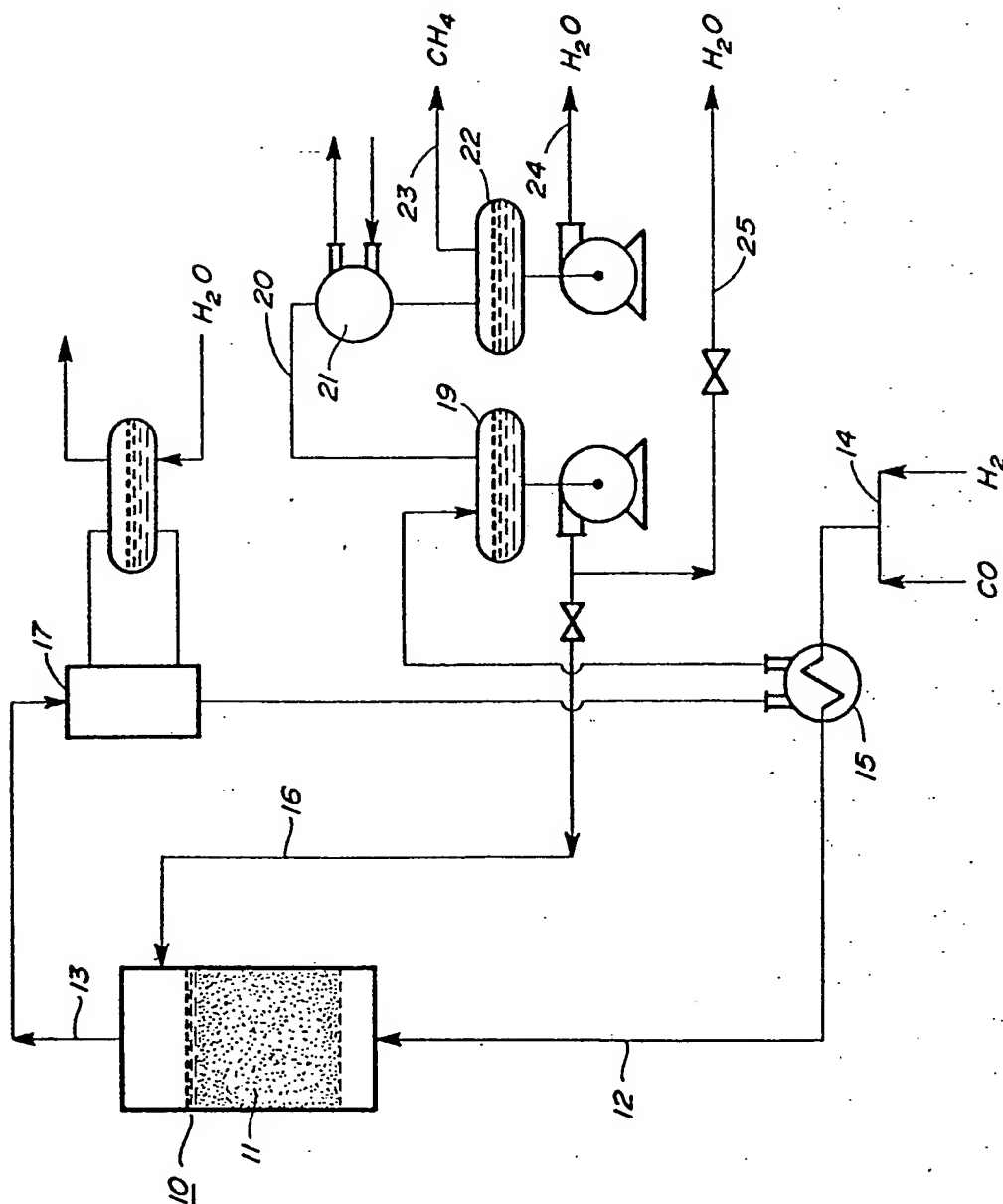
· 15 ·

C07C

9-04

AT:14.02.1975

OT:13.11.1975



509846/1097

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)